

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-171824

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 07-332987

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 21.12.1995

(72)Inventor : YAMAURA JUNICHI
KOBAYASHI SHIGEO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the charge and discharge cycle characteristic, high temperature storing performance of a nonaqueous electrolyte secondary battery by partially substituting Ni of LiNiO_2 with a specified element in a specified ratio.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is formed of a negative electrode formed of a material storing and releasing Li ion, or a negative electrode formed of Li or Li alloy, and an electrolytic solution in which an electrolyte is dissolved in a nonaqueous solvent. The positive electrode active material of this nonaqueous electrolyte secondary battery is formed of a composite oxide represented by the formula $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (M represents at least one component selected from the group consisting of Cr, V, Fe, Mn), which has a composition of $x+y+z=m$ ($0.95 \leq n \leq 1.05$), $0.6 \leq nx \leq 0.9$, and $0.1 \times y \leq 0.25$. In the formula $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$, desirably, M is Cr, and $0.03 \leq nz \leq 0.15$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-171824

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平7-332987

(22) 出願日

平成7年(1995)12月21日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

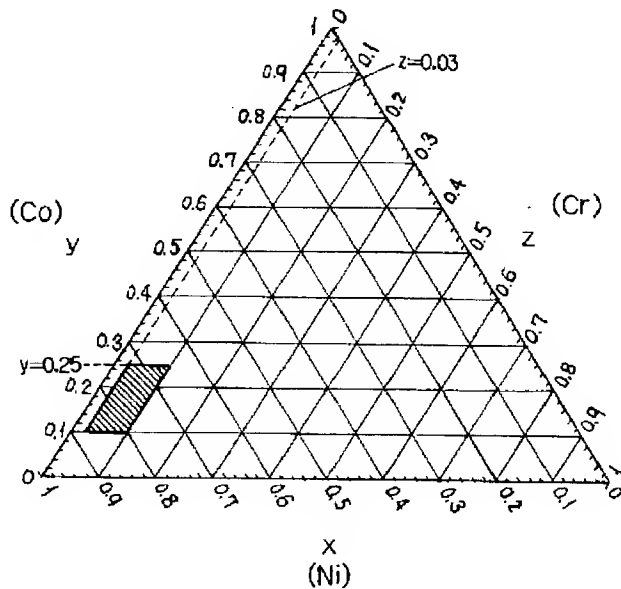
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池の充放電サイクル特性、高温貯蔵性能を向上させる。

【解決手段】 正極活物質として一般式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{MzO}_2$ (MはCr, V, Fe, Mnのうちの少なくとも1つの元素) であり、x, y, zの値の和nが0.95から1.05の範囲でnxが0.6から0.9, nyが0.1から0.25の範囲であるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムイオンを吸蔵・放出する材料からなる負極、またはリチウム、リチウム合金からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質を溶解した電解液とからなる非水電解液二次電池であり、正極活物質が一般式 $\text{LiNiCo}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (M は Cr 、 V 、 Fe 、 Mn の群から選ばれる少なくとも一つの成分)で表される複合酸化物であって、 $x+y+z=n$ ($0.95 \leq n \leq 1.05$)、 $0.6 \leq nx \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq ny \leq 0.25$ の組成を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】一般式中の M が Cr であり、 $0.03 \leq nz \leq 0.15$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】正極活物質の一般式中の M が V であり、 $0.05 \leq nz \leq 0.20$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】正極活物質の一般式中の M が Fe であり、 $0.02 \leq nz \leq 0.10$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】正極活物質の一般式中の M が Mn であり、 $0.05 \leq nz \leq 0.20$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池の、特にその正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これらの電子機器の駆動用電源として小型軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で、非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】このような中でコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を正極に、炭素材料を負極に用いた電池が開発され、すでに市販されている。しかし、コバルト (Co) は資源が少なく、コストが高いなどの問題があるため、 LiCoO_2 より安価で、将来的にも資源枯渇の心配が少ないリチウム含有複合酸化物の開発が進められている。その中でニッケル酸リチウム (LiNiO_2) などが注目されはじめた。この種の複合酸化物はいずれも高い電位を示し、六方晶系の結晶構造を持つ層状化合物であるため優れたサイクル可逆性が期待されている。

【0004】このような観点から、例えば Li_xNiO_2 (米国特許第4302518号)、 $\text{Li}_y\text{Ni}(2-y)\text{O}_2$ (特開平2-40861号公報) など LiNiO_2 に係るもの、あるいは $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}(1-x)\text{O}_2$ (特開昭63-299056号公報) や $\text{Li}_y\text{Ni}(1-x)\text{M}_x\text{O}_2$ (但し、 M は Ti 、 V 、 Mn 、 Fe のいずれか) などの LiNiO_2 の Ni の一部を他の金

属で置換したリチウム含有複合酸化物が提案されている。さらに、 $\text{Li}_x\text{MyN}_z\text{O}_2$ (但し、 M は Fe 、 Co 、 Ni の中から選ばれた少なくとも一種で、 N は Ti 、 V 、 Cr 、 Mn の中から選ばれた少なくとも一種) (特開平4-267053号公報) などの多種の金属元素を含むものまで提案されている。

【0005】以上のように、今の所、多種にわたる元素の組み合わせ、および広範囲の組成物の提案がなされているが、実用的な諸特性を充足させるためには多くの課題を残しており、今後、実用性の高い活物質材料を追求するため、さらに改良を加えなければならない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は非水電解液二次電池の正極活物質の改良を目的とするもので、 LiNiO_2 の Ni の一部を他の金属で置換した最適な化学組成のリチウム複合酸化物に関するものである。 LiNiO_2 は Li に対して約4Vの作動電位を示し、かつ150mAh/g以上の放電容量が得られるため、従来から高エネルギー密度電池の正極材料として期待されていたが、充放電サイクルを繰り返し行うことにより容量が徐々に低下するサイクル劣化の問題があった。 Ni の一部を他の金属で置換する上記の従来技術は、そのほとんどがこのサイクル劣化を解決することを目的として提案されたものである。

【0007】本発明者らも、この問題を解決するために、上記提案の追試も含めて LiNiO_2 の Ni の一部を他の金属で置換したリチウム複合酸化物について鋭意検討してきた。その結果、置換する金属の種類によって、またその置換量によって、サイクル劣化の改良に対する効果は様々に異なることがわかった。しかし、上記提案も含めてその多くの場合は、サイクル劣化は或る程度改良されるものの、放電容量が著しく減少した。その中でも、特に Co による置換が十分な放電容量と優れたサイクル劣化の改良効果を示した。しかし、 Co による置換を行った場合は、充電状態の電池を高温環境下で貯蔵した時の性能劣化が著しく、例えば、60℃～85℃の環境下に数日～数週間貯蔵するだけで、その後の充放電容量が著しく減少した。

【0008】機器に使用中の電池が60℃～85℃の環境下に置かれることは実用上十分にあり得、この問題を解決しなければこの電池は実用に供し得ない。従って、充放電サイクル特性、放電容量の充足とともに、高温貯蔵性能の向上がこの電池系の重要な課題であり、本発明の目的はそれを解決することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出する化合物またはリチウム、リチウム合金からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質を溶解した電解液とからなる非水電解液二次電池の放電容量と充放電サイクルの可逆性および高温貯蔵特性の向上の観点

から、この電池を改良する手段を提供するものであり、特に正極活物質の改良に係るものである。

【0010】即ち、前記正極活物質として、 LiNiO_2 のNiの一部を第一成分としてのCoと第二成分としてのM(Mはクロム(Cr)、バナジウム(V)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)の群から選ばれる少なくとも一つの元素)とで置換した一般式 $\text{LiNiCo}_y\text{M}_z\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物のうち、Ni、Co、およびMの各元素の含有モル数を示すx、y、zの値の和(n)が0.95から1.05の範囲にあり、
 図11に示すように $0.6 \leq nx \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq ny \leq 0.25$ の組成物を用いることを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は下記のi~ivを実施形態を採ることにより、特に大きな効果を得ることができる。即ち、上記の一般式において、 $0.95 \leq n \leq 1.05$ の条件下で、 $0.6 \leq nx \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq ny \leq 0.25$ とし、さらにzの値を以下のごとく限定した組成物を正極活物質として用いるものである。

【0012】i. MがCrであり、 $0.03 \leq nz \leq 0.15$ である組成物。

ii. MがVであり、 $0.05 \leq nz \leq 0.20$ である組成物。

iii. MがFeであり、 $0.02 \leq nz \leq 0.10$ である組成物。

iv. MがMnであり、 $0.05 \leq nz \leq 0.20$ である組成物。

なお、図1、図2、図3、図4はそれぞれMとしてCr、V、Fe、Mnを用いた場合(2i~iv)の本発明の限定組成範囲(図中網目部分)をx、y、z三角図で表現したものである。

【0013】 LiNiO_2 は六方晶の層状結晶構造を有し、放電時に層間にLiイオンが挿入され、充電時にLiイオンの脱離する反応が起こる。即ち、 LiNiO_2 の充放電時の変化を一般式 LiNiO_2 で表現した場合、充電に伴って α の値が減少し、放電によって α の値が増加する。完全な放電状態で $\alpha=1$ となり、完全な充電状態で $\alpha=0$ となる。ところが、その充放電過程において LiNiO_2 そのものが単斜晶を経由するなどの結晶相変化を伴うため、充放電サイクルの進行とともに結晶がひずみ、サイクル特性の劣化を引き起こすものと考えられる。

【0014】 LiNiO_2 のNiの一部をCoで置換すると充放電サイクルの進行に伴う結晶のひずみを緩和し、結晶相を安定化させる効果によりサイクル可逆性が向上するものと考えられる。しかし、本発明ではCo置換量を増すことにより、 LiNiO_2 に比べて容量が小さくなる傾向が見られ、特にNiの比率xが0.6を下回る程にまでCo置換量を増した場合には著しく容量の

低下を招くことを見出した。

【0015】さらに、本発明では、サイクル可逆性の向上を図るための第一の置換成分であるCoの適切な量の置換に加えて、第二の添加成分であるCr、V、Fe、Mnの群から選ばれる少なくとも一つの元素を適切な量を置換させることを特徴としているが、これにより貯蔵性能を向上させる効果がある。その詳細なメカニズムは不明であるが、例えば、Ni、Coの酸化物はいずれも有機物の強力な酸化触媒としても知られており、充電状態で、かつ高温環境の下では、これらの酸化物が有機物である電解液を触媒作用で分解することが考えられ、第二の置換成分として効果のある元素がいずれも容易に複数の価数を取りうる金属元素であることを考え合わせると、第二の置換成分が活物質の表面電荷を自らの価数変化で緩和して、電池の高温貯蔵中に発生すると予想される電解液の分解反応などの劣化反応を抑えることが出来るものと考えられる。但し、これらの第二の置換成分の量が過剰な場合は、六方晶の層状結晶構造に歪みが生じ、円滑なLiイオンの挿入・離脱反応を妨げるため、容量低下、サイクル劣化を引き起こすものと考えられる。従って、第二成分の元素の種類によって最適な置換量は異なるが、上述のように適切な組成範囲の組成物を用いることにより本発明の大きな効果が得られる。

【0016】後述の実験結果から明らかなように、 LiNiO_2 のNiを第一成分と第二成分の元素の適切な量で置換させることにより得られた図1~図4に示すような組成範囲のリチウム含有複合酸化物を正極に用いることにより、実用的な放電容量とサイクルを確保し、さらに高温貯蔵特性に優れた非水電解液電池が得られる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

〔正極の作成〕後述のように合成した各種のリチウム含有複合化合物を粉碎した後、この活物質粉末100重量部とアセチレンブラック4重量部、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)4重量部を混合し、N-メチルピロリドン(NMP)に懸濁させてペースト状とした。このペーストを厚さ0.020mmのアルミニウム(Al)箔に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0018】〔試験用電池の作成〕図5に本発明の実施例に用いたコイン形電池(直径20mm、厚み1.6mm)の縦断面図を示す。図5において、正極1は前記極板を円板状(直径12.5mm)に打ち抜いたもので、正極ケース2の内側に設置した。また、負極3は黒鉛粉末100重量部にPVDF4重量部を加え、厚さ0.020mmのNMPに懸濁させてペースト状とし、厚さ0.020mmの銅(Cu)箔に塗着し、乾燥後圧延して、円板状(直径15mm)に加工した。この負極を封口板4の内側に固定したステンレス鋼製ネット5上に圧接した。正極1と負極3の間にはポリプロピレン製のセパレータ6が配されており、電解液7が注入されている。

る。そして、ポリプロピレン製のガasket 8 を介して密封されている。なお、電解液は炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) の等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.5 mol/l の割合で溶解したものをを用いた。

【0019】〔電池の試験法〕充放電試験は 0.5 mA の定電流で充電を 4.3 V 終止、放電を 3.0 V 終止としたサイクル試験で、サイクル可逆性は 50 サイクルまでのサイクルに伴う容量低下の度合い、即ちサイクル劣化率で評価した。なお、サイクル劣化率は $1 \sim 50$ サイクルの間の 1 サイクルあたりの容量劣化率の平均値

(%) で表され、値が小さいほどサイクル可逆性が良好であり、例えば、サイクル劣化率 0.06% であれば 500 サイクル目において、 1 サイクル目の容量の 70% の容量を維持していることになる。

【0020】サイクル劣化率 = $(1 \text{ サイクル目放電容量} - 50 \text{ サイクル目放電容量}) / (50 \text{ サイクル目放電容量}) \times 100 (\%)$

貯蔵試験は、 10 サイクル目の充電終了後の電池を 85°C の恒温槽中に入れ、 3 日間放置した後、再び 10 サイクル目の放電から充放電を再開した。この時の容量回復率 (貯蔵後に一度充電を経験した 11 サイクル目の放電容量を貯蔵直前の 9 サイクル目の放電容量で除した値 $\times 100 (\%)$) で貯蔵特性を評価した。以上が、本発明の実施例で用いた試験電池の構成、及び試験条件であるが、この方法に基づいて、種々の正極活物質を評価した結果を以後具体的に述べる。

【0021】 $\langle \text{LiNiCo}_y\text{MzO}_2 \text{ の } \text{M} \text{ に } \text{Cr} \text{ を用いた場合の検討} \rangle$ 水酸化ニッケルと、硝酸コバルトと、硝酸クロム、および水酸化リチウムを原材料として所定量混合し、酸素雰囲気下で 700°C で 13 時間熱処理して目的の複合酸化物である $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{CrO}_2$ を得た。なお、組成比 $x : y : z$ は原材料の仕込み量で調整した。

【0022】 $\text{LiNiCo}_y\text{MzO}_2$ の組成が $x + y + z = 1$ となるような条件で原材料の仕込み量を設定した。得られた組成物は何れも、X線回折により単一のリチウム含有複合化合物であることが確認され、元素分析の結果からは、 $x + y + z = n$ とした場合に $0.95 \leq n \leq 1.05$ の範囲にあることが確認された。このことから、これらの組成物は化学量論的組成 ($n = 1.0$) 以外に、原材料の仕込み量のバラツキ等により、若干の非化学量論的組成になったリチウム含有複合化合物が含まれるものと判断され、各実施例ではこの範囲の組成物を正極に用いて電池性能を評価した。従って、これらの元素 (Ni 、 Co 、 M) のモル数は厳密な表現をした場合は、各々、 x_n 、 y_n 、 z_n となるが、 $n \approx 1$ であることから、便宜上、各実施例の説明図では、これらのモル数をすべて x 、 y 、 z で代表して表現した。

【0023】まず、図6の○印で示す組成占の活物質を、

各々調製し、各々電池を作成して充放電試験 (試験1) を行った。図7は試験1で求めた x 値と初期放電容量 (1 サイクル目) の関係図であるが、 Ni のモル数 x が少なくとも 0.6 以上で、かつ Cr のモル数比率 z が 0.1 以下の範囲で比較的大きい容量 (150 mAh/g 以上) が得られることがわかる。

【0024】この高容量を示す範囲でさらに細かく組成を変えて活物質を調製し、電池を作成し、充放電試験 (試験2) を行った。図8は試験2で求めた x 値とサイクル劣化率の関係図であるが、サイクル劣化率が低く、安定した特性が得られる領域は Ni 比率の x 値が $0.9 \sim 0.6$ であり、また z の増加とともに曲線が同じ形で横軸と平行に移動していることは Co のモル数比率の y 値が少なくとも 0.1 以上必要であることを示している。

【0025】従って、高容量で、かつサイクル劣化率の優れた領域は、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.1$ の領域、即ち、必然的に図9の三角図の斜線で囲まれた部分 ($0.6 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.1$) となる。次いで、この範囲でさらに細かく組成を変えて活物質を調製し、電池を作成し、貯蔵試験 (試験3) を行った。図10は、試験3で求めた x 値と貯蔵後の容量回復率 (%) の関係を示す図で、 Cr のモル数比率の z が 0.03 以上で容量回復率が飛躍的に向上することがわかる。このことから、この貯蔵性能の向上は Cr の働きによるものと考えられる。しかし、 z 値にかかわらず x 値が低くなると回復率が低下しているが、これは Co 比率と相関し、ちょうど Co のモル数比率の y が 0.25 を超えたあたりで急激な容量回復率の低下が起こっていることを示している。

【0026】以上の結果から、初期容量、サイクル劣化率、貯蔵特性の観点から、さらに有効な組成範囲を絞り込むと、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、即ち、図1中の斜線で示した範囲となる。また、上記の図10の各組成の活物質について、 $n = 0.95$ のものと $n = 1.05$ のものを用いた電池の特性を比較し、双方に殆ど差がないことが確認された。これらのことから、 $\text{LiNiCo}_y\text{MzO}_2$ の M に Cr を用いた場合、 $0.6 \leq n_x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq n_y \leq 0.25$ 、 $0.03 \leq n_z \leq 0.1$ の範囲の組成を有する活物質を正極に用いることにより、実用性の高い高性能の電池が実現できるものと結論された。

【0027】 $\langle \text{LiNiCo}_y\text{MzO}_2 \text{ の } \text{M} \text{ に } \text{V} \text{ を用いた場合の検討} \rangle$ 水酸化ニッケルと、硝酸コバルトと、硝酸バナジウム、および水酸化リチウムを原材料として所定量混合し、酸素雰囲気下で 700°C で 13 時間熱処理して目的の複合酸化物である $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{VzO}_2$ を得た。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{VzO}_2$ についても上記の $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{CrO}_2$ の場合と同様の手順に従って、

る範囲を求める検討を行った。その結果、第二の添加元素MにVを用いる場合は、Niのモル数のx値、Coのモル数のy値、およびVのモル数のz値が、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.2$ の組成範囲にある活物質を用いると、高容量（150 mAh/g以上）で、サイクル可逆性に優れ（サイクル劣化率0.06%以下）、かつ貯蔵性能に優れた（容量回復率80%以上）電池となることがわかった。即ちこれは、図2中の斜線で示した範囲となる。

【0028】また、上記の図2の各組成の活物質について、 $n=0.95$ のものと $n=1.05$ のものをを用いた電池の特性を比較し、双方に殆ど差がないことが確認された。これらのことから、 $\text{LiNiCo}_y\text{MzO}_2$ のMにVを用いた場合、 $0.6 \leq nx \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq ny \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq nz \leq 0.2$ の範囲の組成を有する活物質を正極に用いることにより、実用性の高い高性能の電池が実現できるものと結論された。

【0029】〈LiNiCo_yMzO₂のMにFeまたはMnを用いた場合の検討〉 $\text{LiNixCo}_y\text{Fe}_z\text{O}_2$ は水酸化ニッケルと、硝酸コバルトと、硝酸鉄、および水酸化リチウム、 $\text{LiNixCo}_y\text{MnzO}_2$ は水酸化ニッケルと、硝酸コバルトと、硝酸マンガン、および水酸化リチウムを各々原材料として所定量混合し、各々の混合物を酸素雰囲気下で700℃で13時間熱処理して得た。

【0030】これらの場合も、上記の $\text{LiNixCo}_y\text{Cr}_z\text{O}_2$ の場合と同様の手順に従って、放電容量、サイクル可逆性、貯蔵特性のいずれも満足する範囲を求める検討を行った。その結果、第二の添加元素MにFeを用いる場合は、Niのモル数のx値、Coのモル数のy値、およびFeのモル数のz値が、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.1$ の組成範囲にある活物質、また、第二の添加元素MにMnを用いる場合は、Niのモル数のx値、Coのモル数のy値、およびMnのモル数のz値が、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.2$ の組成範囲にある活物質を用いると、高容量（150 mAh/g以上）で、サイクル可逆性に優れ（サイクル劣化率0.06%以下）、かつ貯蔵性能に優れた（容量回復率80%以上）電池となることがわかった。これらの良好な電池特性が得られる活物質の組成範囲は、図3、および図4中の斜線で示した範囲となる。

【0031】また、上記の図4、図4の各組成の活物質について、 $n=0.95$ のものと $n=1.05$ のものをを用いた電池の特性を比較し、双方に殆ど差がないことが確認された。これらのことから、 $\text{LiNiCo}_y\text{MzO}_2$ のMにFeを用いた場合は $0.6 \leq nx \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq ny \leq 0.25$ 、 $0.02 \leq nz \leq 0.1$ の範囲の組成を有する活物質、またMにMnを用いた場合は $0.6 \leq nx \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq ny \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq nz \leq 0.2$ の範囲の組成を有する活物質を正極に用いることにより、実用性の高い高性能の電池が実現できるものと結論された。

$0.5 \leq nz \leq 0.2$ の範囲の組成を有する活物質を正極に用いることにより、実用性の高い高性能の電池が実現できるものと結論された。

【0032】本実施例に用いた本発明に係る正極活物質の合成は上記に示すとおり複数の原材料を混合して熱処理する方法であるが、その他の合成法も検討したところ、他のいくつかの合成法で上記と同一の活物質が得られることがわかった。例えば、原材料であるが、ここではNi源として水酸化ニッケルを用いたが、酸化ニッケル、硝酸ニッケルを用いた場合も本実施例と同様の活物質が得られた。また、Co源としては、ここで用いた硝酸コバルト以外に水酸化コバルト、酸化コバルトを使用した場合、さらにLi源についても水酸化リチウム以外に酸化リチウムを使用した場合も本実施例と同様の活物質が得られた。また、第二の添加元素としては、Crの場合は硝酸クロム以外に酸化クロム（ CrO_3 ）、Vの場合は硝酸バナジウム以外に酸化バナジウム、Feの場合は硝酸鉄以外に酸化鉄、水酸化鉄、Mnの場合は硝酸マンガン以外に二酸化マンガンを使用できる。

【0033】さらに、活物質の合成のための熱処理の条件は本実施例では700℃、13時間としたが、本実施例とほぼ同一の活物質を得ようとすれば、熱処理温度は650℃～850℃で、3時間以上の熱処理によってほぼ同様の活物質が得られることがわかった。尚、本実施例では負極に黒鉛を用いたが、本発明による正極活物質は、他のリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料や金属化合物等、さらに金属リチウム、リチウム合金を負極に用いた非水電解液二次電池に広く適用した場合にも容量、サイクル可逆性、貯蔵性能等に優れた電池を得ることができる。

【0034】

【発明の効果】以上のように本発明は正極活物質の改良に関するものであり、 LiNiO_2 のNiを部分的に本文詳記の元素を特定の比率で置換することにより、高容量でサイクル特性、貯蔵特性に優れた実用性の高い非水電解液二次電池を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の $\text{LiNixCo}_y\text{Cr}_z\text{O}_2$ の限定組成範囲を示す図

【図2】本発明の $\text{LiNixCo}_y\text{V}_z\text{O}_2$ の限定組成範囲を示す図

【図3】本発明の $\text{LiNixCo}_y\text{Fe}_z\text{O}_2$ の限定組成範囲を示す図

【図4】本発明の $\text{LiNiCo}_y\text{MnzO}_2$ の限定組成範囲を示す図

【図5】実施例に用いた試験用電池の縦断面図

【図6】実施例として作製した材料の組成を示す図

【図7】放電容量と正極活物質組成の関係の一例を示す図

を示す図

【図9】放電容量とサイクル可逆性が優れた正極活物質組成範囲の一例を示す図

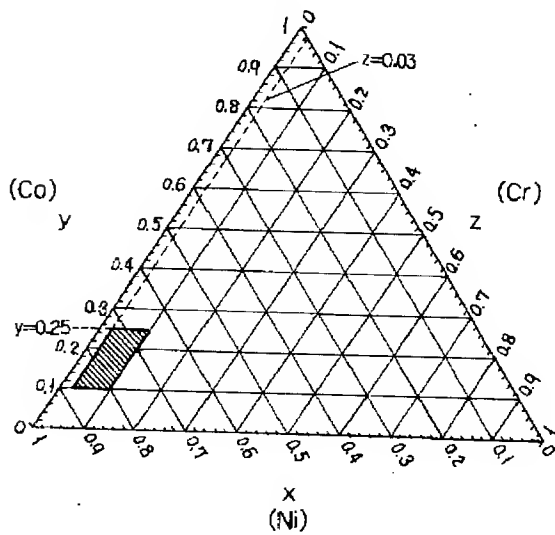
【図10】貯蔵性能と正極活物質組成の関係の一例を示す図

【図11】本発明の $\text{LiNiCo}_y\text{M}_z\text{O}_2$ の限定組成範囲を示す図

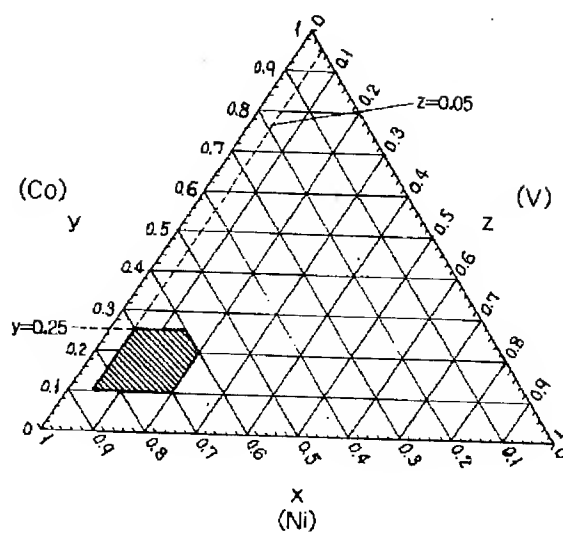
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極ケース
- 3 負極
- 4 封口板
- 5 集電ネット
- 6 セパレータ
- 7 電解液
- 8 ガスケット

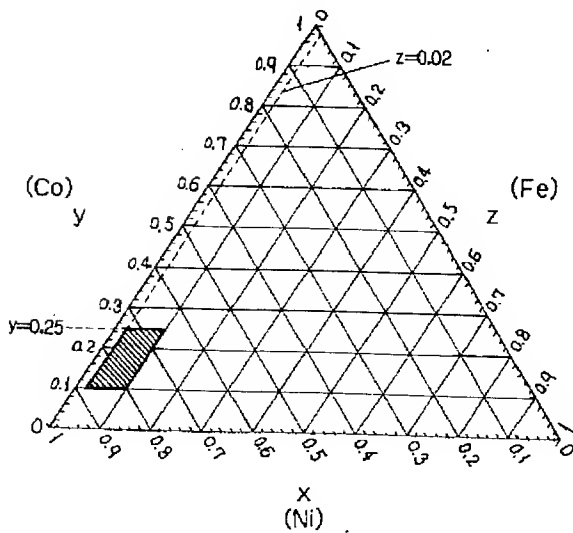
【図1】



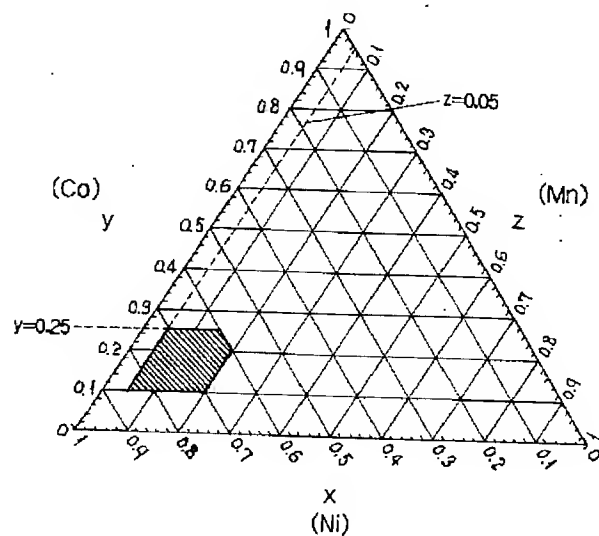
【図2】



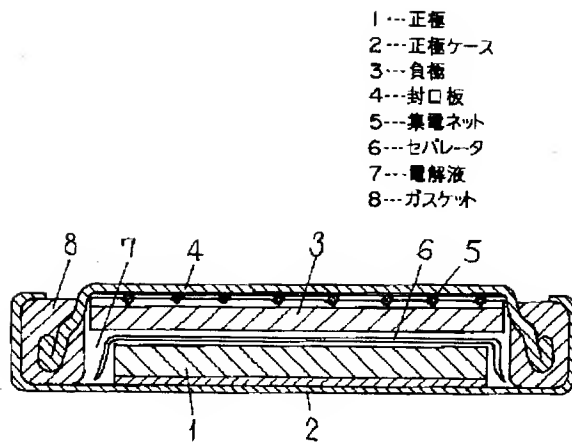
【図3】



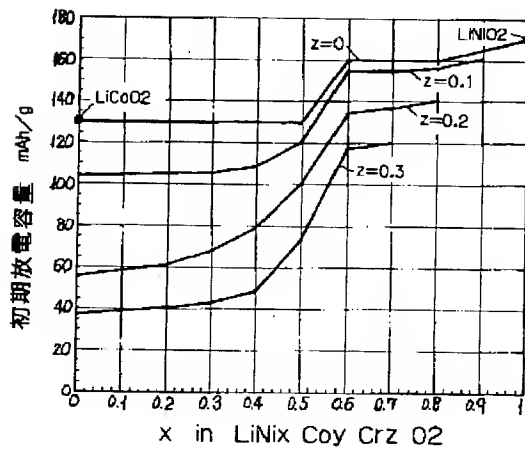
【図4】



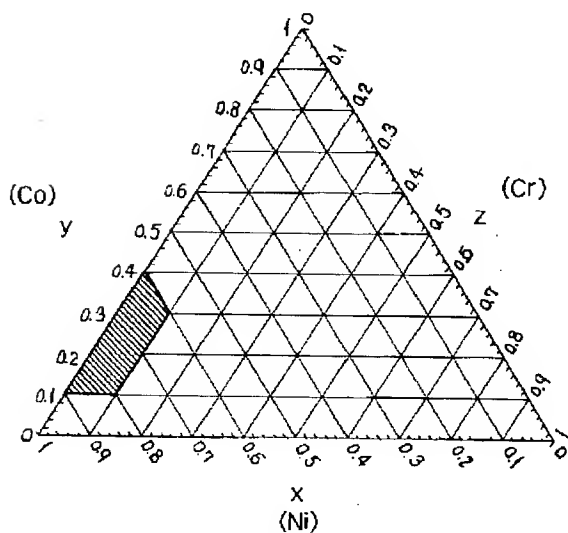
【図5】



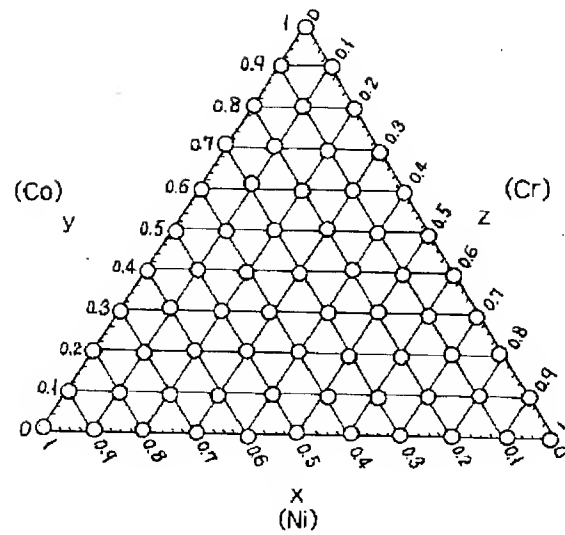
【図7】



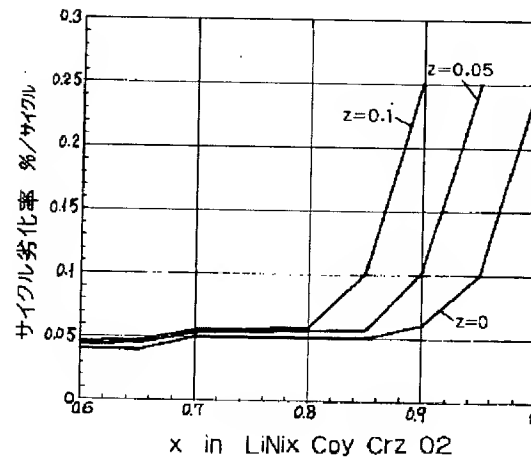
【図9】



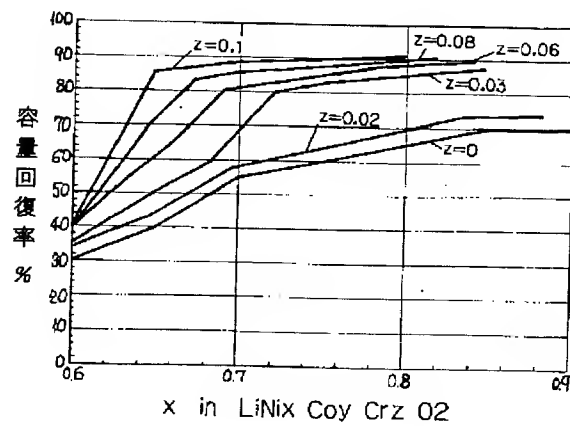
【図6】



【図8】



【図10】



(8)

特開平9-171824

【図11】

